

**STRUCTURAL BODY CARRYING PHOTOCATALYST**

**Patent number:** JP2002053772  
**Publication date:** 2002-02-19  
**Inventor:** KIMURA NOBUO; ONO KAZUO; FUNAMOTO  
**Applicant:** NIPPON SODA CO LTD  
**Classification:**  
- **International:** C09D1/00; B01J35/02  
- **European:**  
**Application number:** JP20000239829 20000808  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP2002053772**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photocatalyst-carrying structural body which has no interference is the case particularly with transparent carriers, has high transparency, and is excellent in durability.

**SOLUTION:** There are provided a photocatalyst-layer-forming composition which comprises a silicon compound, a metallic oxide sol and/or a metallic hydroxide sol, and a photocatalyst powder and/or a photocatalyst sol, the composition containing 0.1-30 wt.% of the photocatalyst powder and/or the photocatalyst sol as a solid and of oxide based on the total of the composition, the ratio of the average particle size of the metallic oxide sol to the average particle size of the photocatalyst powder and/or the photocatalyst sol being two or more, and a photocatalyst-carrying structural body having a carrier and a photocatalyst layer formed by the photocatalyst-layer-forming composition directly or through an intermediate layer on the carrier.

(C 1920) 2002.02.19 10:00:00

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[Claim(s)]

[Claim 1] The constituent for photocatalyst stratification which is a constituent for photocatalyst stratification which contains photocatalyst powder and/or a photocatalyst sol in a silicon compound, a metallic-oxide sol and/or a metal hydroxide sol, and a list, contains said photocatalyst powder and/or a photocatalyst sol by oxide conversion as solid content to said whole constituent 0.1 % of the weight to 30% of the weight, and is characterized by the ratio of the mean particle diameter of the mean particle diameter of said metallic-oxide sol and/or a metal hydroxide sol, said photocatalyst powder, and/or a photocatalyst sol being two or more.

[Claim 2] The mean particle diameter of said photocatalyst powder and/or a photocatalyst sol is a constituent for photocatalyst stratification according to claim 1 which is 5nm - 8nm.

[Claim 3] The mean particle diameter of said metallic-oxide sol and/or a metal hydroxide sol is a constituent for photocatalyst stratification according to claim 1 which is 4nm - 50nm.

[Claim 4] Said metallic-oxide sol and/or a metal hydroxide sol are a constituent for photocatalyst stratification according to claim 1 to 3 which is the oxide sol or hydroxide sol of at least one sort of metals chosen from the group which consists of silicon, aluminum, titanium, a zirconium, niobium, a tantalum, magnesium, a tungsten, and tin.

[Claim 5] The constituent for photocatalyst stratification according to claim 1 to 4 which contains said oxide sol and/or a metal hydroxide sol by oxide conversion to the whole solid content in a constituent 40 % of the weight to 60% of the weight.

[Claim 6] Said silicon compound is a constituent for photocatalyst stratification according to claim 1 to 5 whose average degree of polymerization is the partial hydrolysis product of the tetramethoxy silane of 3-10, and/or a tetra-ethoxy silane and whose content of a tetramethoxy silane or a tetra-ethoxy silane monomer is 5 or less % of the weight to the whole silicon compound.

[Claim 7] The constituent for photocatalyst stratification according to claim 1 to 4 which makes solid content a metallic-oxide sol and/or a metal hydroxide sol for a silicon compound 0.05 % of the weight to 2% of the weight, and it comes to contain 1 % of the weight to 10% of the weight, respectively by making 1 % of the weight - 10 % of the weight and photocatalyst powder, and/or a sol into solid content.

[Claim 8] It is the photocatalyst support structure which has support and the photocatalyst layer formed on said support. Said photocatalyst layer It is the constituent for photocatalyst stratification which contains photocatalyst powder and/or a photocatalyst sol in a silicon compound, a metallic-oxide sol and/or a metal hydroxide sol, and a list. Said photocatalyst powder and/or a photocatalyst sol are included by oxide conversion to the whole solid content in a constituent 10 % of the weight to 30% of the weight. And the photocatalyst support structure which it comes to form from the constituent for photocatalyst stratification whose ratio of the

mean particle diameter of the mean particle diameter of said metallic-oxide sol and/or a metal hydroxide sol, said photocatalyst powder, and/or a photocatalyst sol is two or more.

[Claim 9] Said photocatalyst layer is the photocatalyst support structure according to claim 8 currently formed by 50nm - 200nm in thickness.

[Claim 10] The photocatalyst support structure according to claim 8 which has further the interlayer who consists of a monolayer or a double layer more than two-layer between said support and photocatalyst layers.

[Claim 11] Said interlayer is the photocatalyst support structure according to claim 10 in which thickness is formed by 300nm - 5000nm.

[Claim 12] Said interlayer is the photocatalyst support structure according to claim 10 which it comes to form from the silicon modified resin which converts silicon into an oxide and contains it 2 % of the weight to 60% of the weight, the resin which converts colloidal silica into an oxide and contains it 5 % of the weight to 40% of the weight, or the resin which converts polysilicon KOKISAN into an oxide and contains it 3 % of the weight to 60% of the weight.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Even if this invention is the case where came to be formed from this constituent on the constituent for photocatalyst stratification which comes to contain a photocatalyst, and support, and excelled in transparency, and it is formed on transparence support, it relates to the photocatalyst support structure which has a photocatalyst layer without the optical interference color.

[0002]

[Description of the Prior Art] The photocatalyst support structure which makes it come to support from the former the matter which has photocatalyst activity, such as a titanium dioxide, on support, such as a plastic sheet, and a glass plate, a ceramic plate, is known. This photocatalyst support structure is used for water purification, deodorization, antifouling, sterilization, waste water treatment, growth control of an alga, various chemical reactions, etc.

[0003] However, it is reported that the photolysis of this organic substance (support) may be carried out by the catalysis, or photodegradation may be carried out, and the photocatalyst support structure using the support which makes the organic substance a subject had a problem in the endurance, when the photocatalyst was supported on support (for example, the Otani text, polymer processing refer to 42-volume, No. 5, p18 (1993), Seino \*\*\*\*, "titanium oxide" work assembly hall, and p165 grade).

[0004] Then, in order to solve this problem, the interlayer who consists of the quality of the material which has photodegradable one-proof is prepared on support, and the photocatalyst support structure which comes to form a photocatalyst layer on this interlayer is proposed (for

example, reference, such as WO 97/No. 00134 official report and WO 98/No. 25711 official report).

[0005] Each above-mentioned photocatalyst support structure has the interlayer (it is also called a "glue line".) who raises the adhesion between layers between support and a photocatalyst layer, and protects support from decomposition by the photocatalyst, and cannot carry out the photolysis of the interlayer itself easily due to a photocatalyst.

[0006] Moreover, the coating liquid for hydrophilic coat formation which has the titania sol, the silica sol, and/or alumina sol which carried out hydrolysis processing of the titanium complex formed in JP,10-204323,A with the solution containing a titanium alkoxide and the organic substance of a diol mold, for example as a thing aiming at offering the photocatalyst support structure which is excellent in transparency is indicated. There, especially when the silica sol in within the limits whose particle diameter of a colloidal particle is 3nm - 30nm, and the diameter of a colloidal particle use the alumina in within the limits which is 5nm - 20nm, the purport from which the photocatalyst layer which is excellent in transparency is obtained is explained.

[0007] Moreover, in JP,11-140432,A, it is the constituent which gives a hydrophilic property to front faces, such as synthetic resin, and the light catalytic hydrophilic-property constituent which consists of stable aqueous dispersion liquid containing a light catalytic metallic-oxide particle, the colloidal silica stabilized with the univalent cation, and a nonionic surfactant and/or an anionic surfactant is indicated.

[0008] Even if then, it forms a photocatalyst layer by the thickness of 0.2 micrometers or less by using \*\* this light catalytic hydrophilic-property constituent on support, As that it has the outstanding photocatalyst activity, and nebula by the scattered reflection of light can be prevented, and coloring of the surface phase of the photocatalyst layer by optical interference can be prevented, and \*\* colloidal silica, the particle diameter is desirable, it is an about 10-micrometer thing more preferably, and 100 micrometers or less of purports that what is stabilized with univalent cations, such as sodium ion and ammonium ion, is desirable are explained.

[0009] As what limits the particle diameter of the metallic-oxide particle contained in a photocatalyst layer in relation to this invention, For example, it sets to JP,10-237416,A. Are the hydrophilic grant material which gives a hydrophilic property to a base material front face, and the irradiated luminous energy generates an excitation electron and an electron hole, and it functions as a catalyst. The moisture on the front face of a catalyst or moisture, and the photocatalyst that generates a hydroxyl group through generation of the hydroxyl radical under existence of oxygen, The compound which has the property which this hydroxyl group chemisorbs is contained, said hydroxyl group is chemisorbed on the front face of said photocatalyst and said compound, it holds and the hydrophilic radical material which gives a

hydrophilic property with the this held hydroxyl group is indicated.

[0010] There the compound contained in hydrophilic grant material At least one sort chosen from  $\text{SiO}_2$ , aluminum  $2\text{O}_3$ , and  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  and  $\text{ZnO}$  is desirable, and in using the compound which has the particle size whose particle size is about 0.005 - 0.1 micrometers of abbreviation Since it can continue and a high hydrophilic property can be given to certain and a long period of time by -OH generated with the photocatalyst arriving at a compound particle front face from the both sides, since chemisorption of the -OH is carried out as a hydroxyl group on the surface of [ almost all ] a compound, and viscosity accommodation can be performed by technique, such as a well-known ball mill and a sol gel process The desirable thing is indicated.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in support which was mentioned above, and the photocatalyst support structure which prepares an interlayer between photocatalyst layers, when the high transparency in the case of using clear glass and a transparence plastics Plastic solid, for example as support etc. was required, incident light reflected irregularly, and it became cloudy, and there was a case where it was tintured with colors (gold etc.) with the characteristic front face of the photocatalyst support structure by optical interference, and was visible.

[0012] Therefore, especially this invention aims at offering the photocatalyst support structure excellent in endurance, without having high transparency and the interference color arising, when using transparence support.

[0013]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly that an above-mentioned technical problem should be solved, this invention persons find out the photocatalyst support structure which comes to form the following constituents for photocatalyst formation, and this constituent on support, and came to complete this invention.

[0014] This invention Namely, the 1st silicon compound, a metallic-oxide sol, and/or a metal hydroxide sol, It is the constituent for photocatalyst stratification which contains photocatalyst powder and/or a photocatalyst sol in a list. Said photocatalyst powder and/or a photocatalyst sol are included by oxide conversion as solid content to said whole constituent 0.1 % of the weight to 30% of the weight. The constituent for photocatalyst stratification characterized by the ratio of the mean particle diameter of the mean particle diameter of said metallic-oxide sol and/or a metal hydroxide sol, said photocatalyst powder, and/or a photocatalyst sol being two or more is offered. In addition, in this invention, "a metallic-oxide sol and/or a metal hydroxide sol" are the minds of a metallic-oxide sol, a metal hydroxide sol or a metallic-oxide sol, and a metal hydroxylation oxide sol.

[0015] As for the constituent for photocatalyst stratification of this invention, in said 1st

invention, it is desirable to contain the photocatalyst powder and/or photocatalyst sol in the range whose mean particle diameter is 5nm - 8nm.

[0016] As for the constituent of this invention, it is desirable to contain the metallic-oxide sol and/or metal hydroxide sol in the range whose mean particle diameter is 4nm - 50nm.

[0017] As for the constituent of this invention, it is more desirable to contain said metallic-oxide sol and/or a metal hydroxide sol by oxide conversion to the whole solid content contained in a constituent 40 % of the weight to 60% of the weight.

[0018] Moreover, as for said metallic-oxide sol and/or a metal hydroxide sol, it is desirable that they are the oxide sol of at least one sort of metals chosen from the group which consists of silicon, aluminum, titanium, a zirconium, niobium, a tantalum, magnesium, a tungsten, and tin, and/or the sol of a hydroxide.

[0019] Furthermore, average degree of polymerization is the partial hydrolysis product of the tetramethoxy silane of 3-10, and/or a tetra-ethoxy silane, and, as for the silicon compound contained in the constituent of this invention, it is desirable that the content of a tetramethoxy silane or a tetra-ethoxy silane monomer is the silicon compound which is 5 or less % of the weight to the whole silicon compound.

[0020] Especially, suitably, the constituent for photocatalyst stratification of this invention makes solid content a metallic-oxide sol and/or a metal hydroxide sol for a silicon compound 0.05 % of the weight to 2% of the weight, and comes to contain them 1 % of the weight to 10% of the weight, respectively by making 1 % of the weight - 10 % of the weight and photocatalyst powder, and/or a sol into solid content.

[0021] This invention is the photocatalyst support structure characterized by providing the following. Moreover, said photocatalyst layer It is the constituent for photocatalyst stratification which contains photocatalyst powder and/or a photocatalyst sol in a silicon compound, a metallic-oxide sol and/or a metal hydroxide sol, and a list. Said photocatalyst powder and/or a photocatalyst sol are included as solid content to said whole constituent 10 % of the weight to 30% of the weight. The photocatalyst support structure which it comes to form from the constituent for photocatalyst stratification whose ratio of the mean particle diameter of the mean particle diameter of said metallic-oxide sol and/or a metal hydroxide sol, said photocatalyst powder, and/or a photocatalyst sol is two or more. The 2nd support The photocatalyst layer formed on said support

[0022] As for said photocatalyst layer, in the photocatalyst support structure of said 2nd invention, it is desirable to come to be formed by 50nm - 200nm in thickness.

[0023] Moreover, in the photocatalyst support structure of this invention, it is desirable to have further the interlayer who consists of a monolayer or a double layer more than two-layer between said support and photocatalyst layers.

[0024] As for said interlayer, it is desirable to come to form thickness by 300nm - 5000nm, and, as for said interlayer, it is more desirable to come to be formed from the silicon conversion resin which converts silicon into an oxide (silicon dioxide) and contains it 2 % of the weight to 60% of the weight, the resin which converts colloidal silica into an oxide and contains it 5 % of the weight to 40% of the weight, or the resin which converts polysilicon KOKISAN into an oxide and contains it 3 % of the weight to 60% of the weight.

[0025] Since the constituent for photocatalyst stratification of this invention contains the photocatalyst powder which has a predetermined particle diameter ratio or predetermined, predetermined particle diameter and/or the photocatalyst sol, the metallic-oxide sol and/or the metal hydroxide sol, and the silicon compound, it can form on support the photocatalyst layer which is excellent in transparency and does not have the interference color in a front face.

[0026] The photocatalyst support structure of this invention has the photocatalyst layer formed with the above-mentioned constituent for photocatalyst stratification. This photocatalyst layer is excellent in transparency, and the interference color does not produce it on a front face.

[0027] Moreover, when the photocatalyst support structure of this invention has the interlayer, this interlayer pasted up support and a photocatalyst layer firmly, and has played the role which protects support from the photolysis by the photocatalyst.

[0028]

[Embodiment of the Invention] The constituent for photocatalyst stratification concerning this invention contains the (C) silicon compound in (A) photocatalyst powder and/or a photocatalyst sol, (B) metallic-oxide sol and/or a metal hydroxide sol, and a list.

[0029] (A) When the photocatalyst which is a photocatalyst (A) component dries with the drying temperature of photocatalyst layers, such as the shape of the shape of powder and a sol, and a solution, all can be used, if it fixes through the layer of a support top or others and photocatalyst activity is shown. Since photocatalyst layer transparency will improve and straight-line transmission will become high if particle diameter uses preferably 20nm or less of things 10nm or less when using a sol-like photocatalyst, it is desirable especially when applying to the glass substrate and plastics Plastic solid with which transparency is demanded. Moreover, when the color and the pattern are printed by the support of a substrate, a transparent photocatalyst layer can be formed, without harming the color and shank of a substrate.

[0030] As this photocatalyst, oxides, such as titanium oxide, a zinc oxide, tin oxide, a zirconium dioxide, tungstic oxide, chromic oxide, molybdenum oxide, ferrous oxide, nickel oxide, ruthenium oxide, cobalt oxide, oxidization copper, manganese oxide, a germanium dioxide, a lead oxide, cadmium oxide, a vanadium oxide, niobium oxide, tantalum oxide, an oxidization rhodium, and rhenium oxide, etc. are mentioned, for example. In these, titanium oxide, a zinc oxide, tin oxide, a zirconium dioxide, tungstic oxide, ferrous oxide, niobium oxide, especially

an anatase mold titanium dioxide are desirable from the point which shows the photocatalyst activity which was excellent even when heat hardening was performed at low temperature 100 degrees C or less.

[0031] Moreover, what added metals or these metallic oxides, such as Pt, Rh, Ru, RuO<sub>2</sub>, Nb, Cu, Sn, nickel, Fe, and Ag, can be used for these using a photocatalyst reduction operation of a photocatalyst.

[0032] Although catalytic activity becomes high so that it is abundant, as for the content of the photocatalyst in a photocatalyst layer, it is desirable that it is 0.1 % of the weight - 30 % of the weight from an adhesive point to the constituent for photocatalyst stratification. At less than 0.1 % of the weight, photocatalyst activity is not enough, and in exceeding 30 % of the weight, while photocatalyst activity is saturated, adhesion with a base material worsens.

[0033] (B) The sol of being a metallic-oxide sol and/or a metal hydroxide sol (B) component (a metallic oxide and/or metal hydroxide) has the effectiveness of pasting up photocatalyst powder firmly on support (or other layers).

[0034] As a metal component of said metallic oxide and a metal hydroxide, silicon, aluminum, titanium, a zirconium, magnesium, niobium, a tantalum, a tungsten, tin, etc. can be illustrated preferably. Moreover, silicon, aluminum, titanium, a zirconium, the oxide gel containing two or more sorts of metals chosen from niobium, or hydroxide gel can also be used as a metal component.

[0035] As for the mean particle diameter of said metallic-oxide sol and/or the sol of a metal hydroxide, it is desirable that the range of the ratio of the mean particle diameter of said photocatalyst powder and/or a photocatalyst sol and the mean particle diameter of a metallic-oxide sol and/or the sol of a metal hydroxide is 2-5 preferably two or more. When this value is less than two, the interference color in the front face of a photocatalyst layer cannot be prevented effectively. On the other hand, in exceeding 5, there is a possibility that the film reinforcement of a photocatalyst layer may fall.

[0036] In this case, as for the mean particle diameter of said metallic-oxide sol and/or a metal hydroxide sol, it is more desirable that it is 4-50nm.

[0037] The content of a metallic-oxide sol or a metal hydroxide sol has 1 % of the weight - 10 desirable % of the weight to the whole constituent for photocatalyst stratification. When a content is less than 1 % of the weight, film reinforcement falls, and if 10 % of the weight is exceeded, on the other hand, adhesion with a base material will fall.

[0038] (C) The silicon compound which is a silicon compound (C) component plays the role which controls that the increment in viscosity and particle sedimentation by aging of the constituent for photocatalyst stratification arise while raising adhesion with film reinforcement and a base material.

[0039] as this silicon compound -- a general formula -- R1 expresses the alkyl group of carbon numbers (you may permute by the amino group, the chlorine atom, or the carboxyl group) 1-8 among a :SiR1n1(OR2)4-n1[type, R2 expresses the alkyl group of the carbon numbers 1-8 which may be permuted by the alkoxy group, and n1 expresses 0, 1, or 2. ] It can come out and one sort or two sorts or more of mixture, the alkoxysilane expressed or those partial hydrolysis products, can be used.

[0040] As said R1, a methyl group, an ethyl group, a vinyl group, gamma-glycidoxy propyl group, gamma-methacryloxypropyl radical, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl radical, gamma-chloropropyl radical, gamma-mercapto propyl group, gamma-aminopropyl radical, 1-acryloxypropyl radical, etc. are mentioned.

[0041] Moreover, as a radical expressed with OR2, a methoxy group, an ethoxy radical, n-propoxy group, an isopropoxy group, an n-butoxy radical, a beta-methoxyethoxy radical, 2-ECHIRUHEKI siloxy radical, etc. can be mentioned.

[0042] Said general formula: As an example of a silicon compound expressed with SiR1n1(OR2)4-n1, a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, methyl trimethoxysilane, ethyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, and these partial hydrolysis products can be mentioned preferably.

[0043] Especially in this invention, use of a tetramethoxy silane, tetra-ethoxy silanes, or these partial hydrolysis products is [ among these ] desirable from the reasons of acquisition ease, handling nature, etc.

[0044] The partial hydrolysis product of tetra-alkoxysilane can be prepared by dissolving the specified quantity of these tetra-alkoxysilane in water or organic solvents, such as water, a methanol, ethanol, and ethyl acetate, adding the acid or base of heating or the specified quantity as it is for example, and making it hydrolyze partially.

[0045] Usually, as for the unreacted amount of survival of tetra-alkoxysilane monomer with 3-10, it is desirable that it is 5 or less % of the weight of the whole silicon compound. [ desirable / polymerization degree / and ]

[0046] Moreover, as said partial hydrolysis product, it is desirable that the polymerization degree especially uses the partial hydrolysis product of the tetramethoxy silane of 3-10 and/or a tetra-ethoxy silane.

[0047] As for the content of said silicon compound, it is desirable that it is 0.05 % of the weight - 2 % of the weight in silicon-dioxide conversion to the whole solid content in the constituent for photocatalyst stratification. At less than 0.05 % of the weight, when the mothball stability of the constituent for photocatalyst stratification falls and 2 % of the weight is exceeded, the fall of the photocatalyst activity of a photocatalyst is remarkable.

[0048] The constituent for photocatalyst stratification contains the above (A), (B), and the (C)

component at least, and a suitable solvent is made to dissolve or suspend it, and it can be prepared. Although the thing of a low-boiling point is desirable as this solvent, these two or more sorts of mixed solvents, such as aliphatic hydrocarbon [, such as aromatic hydrocarbon; pentanes, such as ester; benzene, such as ketones; ethyl acetate, such as alcohols; acetones, such as water; methyl alcohol, ethyl alcohol isopropyl alcohol, and a butanol, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, an acetylacetone, and a cyclohexanone, and butyl acetate, toluene, and a xylene, a hexane, a heptane, and a cyclohexane, ],, can be used, for example.

[0049] As for the \*\*\*\* support structure of this invention, it is desirable to come to form a photocatalyst layer on support fundamentally, and to have an interlayer further between support and a photocatalyst layer.

[0050] If a photocatalyst can be supported through direct or an interlayer on support as support used for the photocatalyst structure of this invention, there will be no limit in the quality of the material, a configuration, etc.

[0051] As a configuration of this support, if a photocatalyst can be supported, there is especially no limit, and although there is nothing, the shape of a film, tubular, fibrous, reticulated, tabular, a shell, etc. will be mentioned, for example.

[0052] More specifically For example, polyolefin resin, such as polyethylene and polypropylene, Acrylic resin, such as a polymethyl methacrylate, polymethylacrylate, and polymethacrylic acid ethyl, A polyvinyl chloride, polystyrene, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS plastics), Thermoplastics, such as a polycarbonate, phenol resin, a urea-resin, unsaturated polyester, Thermosetting resin, such as polyurethane, an epoxy resin, melamine resin, and diallyl phthalate resin, In addition, the films and plates of synthetic resin, such as polyfluoroethylene and silicone, Ceramic plates, such as various glass, pottery, earthenware, and an enamel, a gypsum plate, A gypsum-fibrous slag plate, a calcium silicate board, a lightweight aerated concrete plate, a hollow extrusion cement plate, A pulp cement board, an asbestos cement plate, a cement chip board, a glass fiber strengthening cement plate, A griddle, an aluminum plate, an aluminium alloy plate, a galvanization steel plate, a copper plate, Metal plates, such as a copper alloy plate and stainless steel \*\*, the wood veneer, a wood plywood, a particle board, Woody plates, such as MDF (semi-gross density fiberboard), kraft paper, coat paper, titanium paper, Linter paper, the paper board, plaster board paper, paper of fine quality, tissue paper, paraffin paper, Natural fibers, such as papers, such as glassine, art paper, and parchment paper, hair, silk, and hemp, Regenerated fibers, such as rayon and acetate, nylon, an acrylic, a polyamide, Synthetic fibers, such as polyester, a polyacrylonitrile, a polyvinyl chloride, and a polyvinylidene chloride, Independent or the textile fabrics which consists of mixed fiber of heat-resistant fiber, such as aramid, a nonwoven fabric, Fiber, such as knitted fabric, glass fiber, asbestos, a potassium titanate fiber, a silica fiber, Compound strengthening fiber, such as a

carbon fiber and an alumina fiber, phenol resin, a urea-resin, The so-called FRP plate which glass fiber, a nonwoven fabric, a textile, paper, and other various fiber base materials were made to carry out sinking-in hardening, and compound-ized resin, such as unsaturated polyester, polyurethane, an epoxy resin, and melamine resin, is mentioned. Moreover, the compound base material which, in addition to this, carried out the laminating of the two or more sorts by the well-known technique of the various above-mentioned materials, such as adhesives or heat welding, can also be used.

[0053] Especially this invention has the desirable photocatalyst support structure which comes to form a photocatalyst layer on support with high transparency. When fabrication is carried out to the shape of a film as support with this high transparency, the straight-line permeability of light with a wavelength of 550nm can mention the high synthetic-resin film or high sheet of transparency which is 50% or more.

[0054] As this film or a sheet, a film or sheets, such as polyethylene terephthalate, a polycarbonate, polyacrylic ester, polymethacrylate, polyethylene, polypropylene, a polyamide, polyimide, polystyrene, a polyvinyl chloride, polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, fluoride ethylene propylene rubber, a fluoride ethylene ethylene copolymer, and an ethylene-vinylacetate copolymer, are mentioned, for example.

[0055] An interlayer can form the constituent for interlayer formation coating and by drying on support. As for this constituent for interlayer formation, it is desirable to contain the silicon conversion resin which contains silicon by oxide conversion 2 % of the weight to 60% of the weight, the resin which contains colloidal silica by oxide conversion 5 % of the weight to 40% of the weight, or the resin which contains a polysiloxane by oxide conversion 3 % of the weight to 60% of the weight.

[0056] The colloidal silica in the content of the silicon in these silicon conversion resin and resin and the content of a polysiloxane become lacking in the adhesion of an interlayer and support by oxide conversion at the case of under the specified quantity, and an interlayer becomes easy to deteriorate with a photocatalyst, and a photocatalyst layer becomes easy to exfoliate. On the other hand, if the specified quantity is exceeded, the adhesion of an interlayer and support will become scarce.

[0057] Although there will be especially no limit as resin which can introduce said silicon, colloidal silica, and/or a polysiloxane (or content) if these things can be introduced (or content), various synthetic resin, such as acrylic silicon resin, epoxy silicon resin, polyester silicon resin, alkyd resin, urethane resin, and polyester resin, is mentioned, for example.

[0058] Silicon conversion resin, such as acrylic silicon resin, epoxy silicon resin, and polyester silicon resin, is [ among these ] most excellent in respect of adhesion with membrane formation nature, film reinforcement, and support.

[0059] As the manufacture approach of silicon conversion resin, there are an approach by the ester exchange reaction, an approach by the graft reaction using silicon macromere or a reactant silicon monomer, an approach by the hydrosilylation reaction, an approach using block copolymerization, etc. The object made from this invention by what kind of approach can also be used. As for this silicon conversion resin, it is desirable to convert silicon into an oxide from the point which raises an adhesive property with a photocatalyst layer, and to come to contain 2 % of the weight to 60% of the weight.

[0060] Anythings can be used for it even if colloidal silica is a silica sol obtained by hydrolyzing a silicon alkoxide even if it is the silica sol obtained by carrying out the cation exchange of the specific silicate water solution.

[0061] As an approach of making resin containing colloidal silica, the approach of mixing a resin solution and a colloidal silica solution (suspension) to homogeneity is common. In addition, that to which the polymerization (or hardening) of a macromolecule monomer or the oligomer was carried out where colloidal silica is distributed can also be used. As for the particle diameter of colloidal silica, it is desirable that it is 10nm or more from the point which raises an adhesive property with a photocatalyst layer.

[0062] Moreover, the colloidal silica processed by the silane coupling agent in order to raise the dispersibility of colloidal silica and resin can be used. In order to paste up a photocatalyst firmly on support, the addition to the resin of colloidal silica is converted into an oxide, and its 5 - 40 % of the weight is desirable. In addition, when using the colloidal silica processed by the silane coupling agent, the addition of colloidal silica can be reduced.

[0063] as a polysiloxane -- a general formula --  $R_3$  among a  $:SiCl_n2(OH)_{n3}R_{n4}(OR_{n5})_{n5}$  [type The alkyl group of carbon numbers 1-8 is expressed. (The amino group, the carboxyl group, or the chlorine atom may permute)  $R_4$  the alkyl group of the carbon numbers 1-8 which may be permuted by the alkoxy group is expressed,  $n_2$ ,  $n_3$ , and  $n_4$  express 0, 1, or 2, and  $n_5$  expresses 2, 3, or 4, and it is  $n_2+n_3+n_4+n_5=4$ . ] It can come out and the polycondensation resultant of a silicon alkoxide expressed can be used.

[0064] As said  $R_3$ , the alkyl group of the carbon numbers 1-8 permuted by amino groups, such as the alkyl group of the carbon numbers 1-8, such as methyl, ethyl, propyl, isopropyl, and butyl, or aminomethyl, aminoethyl, carboxyl methyl, carboxy ethyl, chloro methyl, and a chloropropyl radical, the carboxyl group, or the chlorine atom can be illustrated.

[0065] As an example of this silicon alkoxide, a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, etc. are mentioned.

[0066] As the introductory approach to the resin of a polysiloxane (a) -- the approach of mixing silicon ARUKISHIDO with a resin solution in the state of a monomer, and making it hydrolyze with the moisture in air at the time of interlayer formation, and (b), although there is the

approach of mixing the partial hydrolysate of a silicon alkoxide with resin beforehand, and making it hydrolyze with the moisture in air further at the time of interlayer formation etc. variously As long as it is mixable with resin to homogeneity, what kind of approach may be used.

[0067] Moreover, in order to adjust the hydrolysis rate of a silicon alkoxide, little addition of an acid or the base catalyst may be carried out into mixture. In order to paste up a photocatalyst layer on support firmly, the addition to the resin of polish ROKINSAN is converted into an oxide, and 3 % of the weight - its 60 % of the weight is desirable.

[0068] It is desirable to use the resin containing both said colloidal silica and a polysiloxane as an interlayer in this invention furthermore. In this case, by the sum total of the colloidal silica in an interlayer and the content of a polysiloxane converting into an oxide, if it is 5 % of the weight - less than 40 % of the weight, support and a photocatalyst layer are pasted up firmly, total light transmission with a wavelength [ of the sum total of an interlayer and a photocatalyst layer ] of 550nm has 70% or more of transparency, it is prevented that the optical interference color appears and it can obtain the interlayer who was excellent in alkali resistance in addition to it.

[0069] The constituent for interlayer formation contains the silicon conversion resin which contains said silicon two to 60% of the weight by oxide conversion at least, the resin which contains colloidal silica by oxide conversion 5 % of the weight to 40% of the weight, or the resin which contains a polysiloxane by oxide conversion 3 % of the weight to 60% of the weight, and a suitable solvent is made to dissolve or suspend it, and it can be prepared.

[0070] Although the thing of a low-boiling point is desirable as this solvent, these two or more sorts of mixed solvents, such as aliphatic hydrocarbon [, such as aromatic hydrocarbon; pentanes, such as ester; benzene, such as ketones; ethyl acetate, such as alcohols; acetones, such as water; methyl alcohol, ethyl alcohol isopropyl alcohol, and a butanol, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, an acetylacetone, and a cyclohexanone, and butyl acetate, toluene, and a xylene a hexane, a heptane and a cyclohexane, ], can be used, for example.

[0071] Moreover, in said constituent for interlayer formation, endurance can be raised by mixing light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, etc. in order to control degradation by an interlayer's photocatalyst operation. As light stabilizer which can be used, although a hindered amine system is desirable, other objects are also usable.

[0072] A triazole system ultraviolet ray absorbent etc. can be used as an ultraviolet ray absorbent. These additions are 0.01 % of the weight - 5 % of the weight preferably to the whole constituent 0.005 % of the weight to 10% of the weight.

[0073] As an approach of forming an interlayer, although there is especially no limit, the coat of the organic solvent solution of said constituent for interlayer formation, organic solvent

suspension, the moisture powder emulsion, etc. can be carried out to a carrier surface with print processes, the sheet forming method, the spray spraying method, a DIP coating method, a spin coating method, etc., and it can use the approach of drying, for example. Although drying temperature changes also with classes of a solvent or resin, the temperature of 150 degrees C or less is desirable.

[0074] In addition, when it is required in a short time, such as gravure, to carry out desiccation hardening of the interlayer, it is also desirable to add hardening accelerators, such as a silicon system curing agent, to the solid content of the constituent for interlayer formation according to a required cure rate 0.1 % of the weight to 10% of the weight.

[0075] Moreover, said interlayer may be formed from the double layer more than two-layer, and, as for an interlayer's thickness (it is total thickness when an interlayer consists of more than two-layer), it is desirable that it is 200nm or more. If there is 200nm or more of thickness, a photocatalyst layer can be pasted up firmly and the photocatalyst structure with high endurance can be obtained.

[0076] In order to form a photocatalyst layer on an interlayer, it can form by the approach same with forming said interlayer. Moreover, a photocatalyst is distributed in the state of the precursor solution of a metallic-oxide sol or a metal hydroxide sol, and it may hydrolyze or neutralization decompose at the time of a coat, and you may make it solate or gel.

[0077] When using a sol, the acid, the deflocculant of alkali, etc. may be added for stabilization. As a drying temperature at the time of the photocatalyst stratification, although it changes also with the support quality of the material and resin quality of the materials in an interlayer, the range of 30 degrees C - 200 degrees C is usually desirable.

[0078] Moreover, before forming a photocatalyst layer, it is desirable to perform easily-adhesive processing to an interlayer front face. When the adhesion between layers of an interlayer and a photocatalyst layer is raised remarkably and forms a photocatalyst layer in an interlayer front face by performing easily-adhesive processing to an interlayer front face, nebula can be produced by scattered reflection or it can prevent effectively that gold and the so-called interference color which looks equivocal appear with the include angle which a photocatalyst layer front face looks at.

[0079] As this easily-adhesive processing, the method of performing corona discharge treatment and UV-ozonization is mentioned in an interlayer front face, for example.

[0080] Although, as for activity, the one where the thickness of a photocatalyst layer is thicker becomes high, 50nm - 200nm is usually desirable. In order to also penetrate the ultraviolet rays which a photocatalyst uses although excelled at light transmission nature in the case of less than 50nm while the effectiveness of the improvement in photocatalyst activity will be saturated, if set to 200nm or more, it becomes impossible to desire high activity.

[0081] If especially thickness of a photocatalyst layer is set to 50nm - 200nm and the photocatalyst particle whose particle diameter is 5-10nm is moreover used, total light transmission in the wavelength of 550nm of the sum total of a photocatalyst layer and an interlayer can be made into 70% or more.

[0082] As goods with the photocatalyst support structure of this invention, at least to a part For example, the inner sheathing material of buildings, such as wallpaper, wall surface material, a windowpane, a sash, and window frames, Various interior products, such as a blind, a curtain, a carpet, and a showcase, Various glassware, such as glasses, a glass lens, a windshield, a door mirror, and a mirror, A luminaire, a floodlight, the black light, television, a refrigerator, audio equipment, Electrical machinery and apparatus, such as a computer, a personal computer, a printer, and facsimile, tentorium, The sheets for plantation arts, food packaging materials, etc., such as an inner sheathing material of cars, such as furniture, such as daily necessities, such as an umbrella and a tablecloth, a wardrobe, a bookshelf, a desk, and a table, an automobile, an electric car, an airplane, and a vessel, a film for agriculture, a weed barrier sheet, and a seedling raising sheet, are mentioned.

[0083] The plastic film which prepared the photocatalyst structure of this invention can be stuck on the inside of the windowpane of an automobile or various transportation devices, refrigeration / refrigeration showcase, a greenhouse, etc. taking advantage of the antifouling, antibacterial, and a deodorization function by considering as the film which applied acrylic or a silicon system binder to the rear face of the support which is not supporting the photocatalyst.

[0084] And it becomes possible to consider as the high film of fluoroscopy nature effective in disassembly of the minute amount organic substance of a building envelope, the pollution control on the front face of glass, and the scattering prevention at the time of breakage.

[0085]

[Example] Next, an example explains this invention to a detail further. Without being restricted to the following examples, this invention is the range which does not deviate from the main point of this invention, and can change suitably the thickness of the contents of the constituent of the quality of the material of support, a configuration, the constituent for interlayer formation, and the constituent for photocatalyst stratification, the blending ratio of coal, and each class etc.

[0086] It is example 1 oxide conversion and is the acrylic silicon resin (glass transition temperature of 20 degrees C) of 2% of silicone contents, Polymerization degree was the partial hydrolysis product of the tetramethoxy silane of 3-6, and the content of a tetramethoxy silane monomer mixed 5 or less % of the weight of oligomer, and colloidal silica (the product made from Nissan Chemistry, trade name:IPA-ST) to the solid content weight ratio 60:35:5, it diluted so that solid content concentration might become 15% of the weight with an ethanol-butanol-ethyl-acetate mixed solvent, and the oxide conversion mole ratio of

tetramethoxy silane oligomer mixed 2Eq of water further, and it considered as the constituent coating liquid for interlayer formation.

[0087] On the other hand, the oligomer and colloidal silica (particle diameter of 20nm) a photocatalyst sol (the Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make, trade name:STS-01, solid content concentration of 30 % of the weight, mean particle diameter of 7nm) and whose polymerization degree are the partial hydrolysis products of the tetramethoxy silane of 3-6 were mixed to the solid content weight ratio 15:20:40, it diluted so that it might become 3 % of the weight of solid content using ethanol and water, and it considered as the coating liquid of the constituent for photocatalyst stratification.

[0088] Subsequently, the interlayer coating liquid prepared previously was applied to the magnitude 70mmx70mm weatherability PET film front face with the MEIYABA method of construction, it dried at 40 degrees C for 24 hours, and the interlayer of 2 micrometers of thickness was formed on the PET film. Then, the transparent photocatalyst support film was produced by applying to an interlayer front face the coating liquid of the constituent for photocatalyst stratification prepared previously by the same approach, and performing desiccation at 60 degrees C for 24 hours.

[0089] When the sunshine carbon arc weather meter (the Suga Test Instruments Co., Ltd. make, WEL-SUN-HCH mold) was used for the obtained film and the accelerated weathering test was performed, the crack was not looked at by the photocatalyst layer and the interference color was not accepted in it for at least 500 hours, either. Moreover, the contact angle on the front face of a film after a 500-hour accelerated test is 1.46 degrees, and was maintaining the good hydrophilic property.

[0090] The oligomer and colloidal silica (mean particle diameter of 20nm) whose polymerization degree is 3-6 were mixed to the solid content weight ratio 10:20:45, it diluted so that it might become 5 % of the weight of solid content using ethanol and water, and it is the partial hydrolysis product of an example 2 photocatalyst sol (the Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make, trade name:STS-01, solid content concentration of 30 % of the weight, mean particle diameter of 7nm), and a tetramethoxy silane, and the constituent for photocatalyst stratification was adjusted.

[0091] Coating of the constituent for interlayer formation of the same presentation as an example 1 was carried out to the weatherproof PET (polyethylene terephthalate) film (Toray Industries, Inc. make) of 70mmx70mm magnitude with the MEIYABA method of construction, it dried at 40 degrees C for 24 hours, and the interlayer of 2 micrometers of thickness was formed.

[0092] Then, on this interlayer, coating of the constituent for photocatalyst stratification obtained previously was carried out by the approach same with having formed the interlayer,

and the photocatalyst layer was formed by performing desiccation at 60 degrees C for 24 hours. [0093] The distance between a sample and the black light was adjusted and the obtained film was irradiated so that the ultraviolet-rays reinforcement on the front face of a film might become 3 mW/cm<sup>2</sup>. After being immersed in the 0.1-% of the weight water solution of a methylene blue and 4 hydrate after that, this film front face was dried, and the distance of a sample and the black light was adjusted and was irradiated so that ultraviolet-rays reinforcement might become 1 mW/cm<sup>2</sup> further. It was 82%, when color difference measurement was performed after UV irradiation and the cracking severity of a methylene blue was measured.

[0094] Moreover, when the sunshine carbon arc weather meter (the Suga Test Instruments Co., Ltd. make, WEL-SUN-HCH mold) was used for the obtained film and the accelerated weathering test was performed, the crack was not looked at by the photocatalyst layer and the interference color was not accepted in it for at least 500 hours, either.

[0095] In example of comparison 1 example 1, the same photocatalyst support film as an example 1 was produced using the same constituent for photocatalyst stratification as an example 1 except not adding water to the coating liquid of the same constituent for interlayer formation as an example except replacing with the colloidal silica with a particle diameter of 20nm used for the coating liquid for photocatalyst stratification, and using colloidal silica with a particle diameter of 7nm. The interference color was seen using this thing as a result of the 500-hour accelerated weathering test.

[0096] In example of comparison 2 example 2, the same photocatalyst support film as an example 2 was produced except replacing with the colloidal silica with a particle diameter of 20nm used for the coating liquid for photocatalyst stratification, and using colloidal silica with a particle diameter of 7nm. It was 14% when the cracking severity of a methylene blue as well as an example 2 was measured using this thing.

[0097]

[Effect of the Invention] Since the constituent for photocatalyst stratification of this invention contains the sol and silicon compound of the photocatalyst powder which has a predetermined particle diameter ratio or predetermined, predetermined particle diameter and/or a photocatalyst sol, a metallic oxide, and/or a metal hydroxide, it can form on support the photocatalyst layer which is excellent in transparency and does not have the interference color in a front face.

[0098] The photocatalyst support structure of this invention has the photocatalyst layer formed with the above-mentioned constituent for photocatalyst stratification. This photocatalyst layer is excellent in transparency, and there is no interference color etc. in a front face.

[0099] Moreover, when the photocatalyst support structure of this invention has the interlayer, this interlayer pasted up support and a photocatalyst layer firmly, and has played the role which protects support from the photolysis by the photocatalyst.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-53772

(P2002-53772A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-ト\* (参考)

C 0 9 D 1/00

C 0 9 D 1/00

4 G 0 6 9

B 0 1 J 35/02

B 0 1 J 35/02

J 4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-239829 (P2000-239829)

(22) 出願日 平成12年8月8日 (2000.8.8)

(71) 出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 木村 信夫

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

(72) 発明者 小野 和男

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所

(74) 代理人 100108419

弁理士 大石 治仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒を担持してなる構造体

(57) 【要約】

【課題】特に透明担体を用いる場合等のように、干渉色がなく、高い透明性を有し、かつ耐久性に優れた光触媒担持構造体を提供する。

【解決手段】シリコン化合物、金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾル、並びに光触媒粉末及び／又は光触媒ゾルを含有する光触媒層形成用組成物であって、前記光触媒粉末及び／又は光触媒ゾルを、前記組成物全体に対して固形分として酸化物換算で0.1～30重量%含み、前記金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾルの平均粒子径と前記光触媒粉末及び／又は光触媒ゾルの平均粒子径の比が2以上であることを特徴とする光触媒層形成用組成物、及び担体と前記担体上に直接又は中間層を介して、前記光触媒層形成用組成物から形成された光触媒層とを有する光触媒担持構造体。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

【特許請求の範囲】

【請求項1】シリコン化合物、金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾル、並びに光触媒粉末及び／又は光触媒ゾルを含有する光触媒層形成用組成物であって、前記光触媒粉末及び／又は光触媒ゾルを、前記組成物全体に対して固形分として酸化物換算で0.1重量％～30重量％含み、前記金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾルの平均粒子径と前記光触媒粉末及び／又は光触媒ゾルの平均粒子径の比が2以上であることを特徴とする、光触媒層形成用組成物。

【請求項2】前記光触媒粉末及び／又は光触媒ゾルの平均粒子径は、5nm～8nmである、請求項1記載の光触媒層形成用組成物。

【請求項3】前記金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾルの平均粒子径は、4nm～50nmである、請求項1記載の光触媒層形成用組成物。

【請求項4】前記金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾルは、ケイ素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、マグネシウム、タングステン及びスズからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物ゾル又は水酸化物ゾルである、請求項1～3のいずれかに記載の光触媒層形成用組成物。

【請求項5】前記酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾルを、組成物中の固形分全体に対して酸化物換算で40重量％～60重量％含有する、請求項1～4のいずれかに記載の光触媒層形成用組成物。

【請求項6】前記シリコン化合物は、平均重合度が3～10のテトラメトキシシラン及び／又はテトラエトキシシランの部分加水分解生成物であって、テトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランモノマーの含有量が、シリコン化合物全体に対して5重量％以下である、請求項1～5のいずれかに記載の光触媒層形成用組成物。

【請求項7】シリコン化合物を0.05重量％～2重量％、金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾルを固形分として1重量％～10重量％、及び光触媒粉末及び／又はゾルを固形分として1重量％～10重量％それぞれ含有してなる、請求項1～4のいずれかに記載の光触媒層形成用組成物。

【請求項8】担体と、前記担体上に形成された光触媒層とを有する光触媒担持構造体であって、前記光触媒層は、シリコン化合物、金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾル、並びに光触媒粉末及び／又は光触媒ゾルを含有する光触媒層形成用組成物であって、前記光触媒粉末及び／又は光触媒ゾルを、組成物中の固形分全体に対して酸化物換算で10重量％～30重量％含み、かつ、前記金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸

物ゾルの平均粒子径と前記光触媒粉末及び／又は光触媒ゾルの平均粒子径の比が2以上である光触媒層形成用組成物から形成されてなる、光触媒担持構造体。

【請求項9】前記光触媒層は、厚さ50nm～200nmで形成されている、請求項8記載の光触媒担持構造体。

【請求項10】前記担体と光触媒層との間に、単層又は2層以上の複層からなる中間層をさらに有する、請求項8記載の光触媒担持構造体。

【請求項11】前記中間層は、厚さが300nm～500nmで形成されている、請求項10記載の光触媒担持構造体。

【請求項12】前記中間層は、シリコンを酸化物に換算して2重量％～60重量％含有するシリコン変性樹脂、コロイダルシリカを酸化物に換算して5重量％～40重量％含有する樹脂、又はポリシリコキサンを酸化物に換算して3重量％～60重量％含有する樹脂から形成されてなる、請求項10記載の光触媒担持構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光触媒を含有してなる光触媒層形成用組成物、及び担体上に該組成物から形成されてなり、透明性に優れかつ透明担体上に形成された場合であっても光干渉色のない光触媒層を有する光触媒担持構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、プラスチック板やガラス板、セラミックス板等の担体上に、二酸化チタン等の光触媒活性を有する物質を担持させてなる光触媒担持構造体が知られている。この光触媒担持構造体は、浄水、脱臭、防汚、殺菌、排水処理、藻の成育抑制及び各種化学反応等に用いられている。

【0003】しかしながら、有機物を主体とする担体を用いる光触媒担持構造体は、光触媒を担体上に担持すると、その触媒作用により該有機物（担体）が光分解されたり、光劣化したりする場合があることが報告されており、その耐久性に問題があった（例えば、大谷文章、高分子加工、42巻、5号、p18（1993）、清野学著、“酸化チタン”技法堂、p165等参照）。

【0004】そこで、かかる問題を解決するために、担体上に耐光分解性を有する材質からなる中間層を設け、該中間層上に光触媒層を形成してなる光触媒担持構造体が提案されている（例えば、WO97/00134号公報、WO98/25711号公報等参照）。

【0005】上記の光触媒担持構造体は、いずれも担体と光触媒層との間に層間密着性を高める中間層（「接着層」とも称する。）を有し、担体を光触媒による分解から保護し、かつ中間層自体も光触媒により光分解され難いものとなっている。

【0006】また、透明性に優れた光触媒担持構造体を

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

提供することを目的とするものとしては、例えば、特開平10-204323号公報には、チタンアルコキシドを含む溶液とジオール型の有機物とで形成されるチタン錯体を加水分解処理したチタニアゾル、シリカゾル及び／又はアルミナゾルとを有する親水性被膜形成用コーティング液が記載されている。そこでは、コロイド粒子の粒子径が3nm～30nmの範囲内にあるシリカゾル及びコロイド粒子径が5nm～20nmの範囲内にあるアルミナを用いる場合には、特に透明性に優れた光触媒層が得られる旨が説明されている。

【0007】また、特開平11-140432号公報においては、合成樹脂等の表面に親水性を付与する組成物であって、光触媒性金属酸化物粒子と、1価の陽イオンで安定化されたコロイダルシリカと、非イオン性界面活性剤及び／又はアニオン性界面活性剤とを含有する安定な水性分散液からなる光触媒性親水性組成物が記載されている。

【0008】そこでは、①該光触媒性親水性組成物を用いることにより、担体上に0.2μm以下の厚みで光触媒層を形成しても、優れた光触媒活性を有し、かつ、光の乱反射による白濁を防止でき、光干渉による光触媒層の表面相の発色を防止できること、及び②コロイダルシリカとしては、その粒子径が好ましくは100μm以下、より好ましくは10μm程度のもので、ナトリウムイオンやアンモニウムイオン等の1価の陽イオンで安定化されているものが好ましい旨が説明されている。

【0009】本発明に関連して、光触媒層に含まれる金属酸化物粒子の粒子径を限定するものとしては、例えば特開平10-237416号公報においては、基材表面に親水性を付与する親水性付与材であって、照射された光のエネルギーにより励起電子と正孔を生成して触媒として機能し、触媒表面の水分又は水分と酸素の存在下での水酸ラジカルの生成を経て水酸基を生成する光触媒と、該水酸基が化学吸着する性質を有する化合物とを含有し、前記水酸基を前記光触媒及び前記化合物の表面に化学吸着して保持し、該保持された水酸基により親水性を付与する親水性基材が記載されている。

【0010】そこでは、親水性付与材に含まれる化合物は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ から選ばれた少なくとも1種が好ましいこと、及び粒径が約0.005～約0.1μmの粒径を有する化合物を用いる場合には、光触媒で生成された・OHが化合物粒子表面にその両側から到達し、化合物のほぼ全ての表面で・OHが水酸基として化学吸着されるので、高い親水性を確保かつ長期に亘り付与することができ、また、周知のボールミル、ゾルゲル法等の手法で粘度調節ができるため好ましいことが記載されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したような担体と光触媒層の間に中間層を設ける光触媒担

持構造体においては、例えば担体として透明ガラスや透明プラスチック成形体を用いる場合等のような高い透明性が要求される場合に、入射光が乱反射して白濁したり、光干渉により光触媒担持構造体の表面が特有の色彩（金色等）を帯びて見える場合があった。

【0012】従って本発明は、特に透明担体を用いる場合等において、高い透明性を有し、干渉色が生じることなく、耐久性に優れた光触媒担持構造体を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上述の課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の光触媒形成用組成物、該組成物を担体上に形成してなる光触媒担持構造体を見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】即ち本発明は、第1にシリコン化合物、金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾル、並びに光触媒粉末及び／又は光触媒ゾルを含有する光触媒層形成用組成物であって、前記光触媒粉末及び／又は光触媒ゾルを、前記組成物全体に対して固形分として酸化物換算で0.1重量%～30重量%含み、前記金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾルの平均粒子径と前記光触媒粉末及び／又は光触媒ゾルの平均粒子径の比が2以上であることを特徴とする光触媒層形成用組成物を提供する。なお、本発明において、「金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾル」とは、金属酸化物ゾル若しくは金属水酸化物ゾル、又は金属酸化物ゾル及び金属水酸化酸化物ゾルの意である。

【0015】前記第1の発明において、本発明の光触媒層形成用組成物は、平均粒子径が5nm～8nmの範囲にある光触媒粉末及び／又は光触媒ゾルを含有するのが好ましい。

【0016】本発明の組成物は、平均粒子径が4nm～50nmの範囲にある金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾルを含有するのが好ましい。

【0017】本発明の組成物は、前記金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾルを、組成物に含まれる固形分全体に対して酸化物換算で40重量%～60重量%含有するのがより好ましい。

【0018】また、前記金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾルは、ケイ素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、マグネシウム、タングステン及びスズからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物ゾル及び／又は水酸化物のゾルであるのが好ましい。

【0019】さらに、本発明の組成物に含まれるシリコン化合物は、平均重合度が3～10のテトラメトキシシラン及び／又はテトラエトキシシランの部分加水分解生成物であって、テトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランモノマーの含有量が、シリコン化合物全体に対して5重量%以下であるシリコン化合物であるのが好ま

**THIS PAGE BLANK (USPTO).**

しい。

【0020】本発明の光触媒層形成用組成物は、特に好適には、シリコン化合物を0.05重量%～2重量%、金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾルを固形分として1重量%～10重量%、及び光触媒粉末及び／又はゾルを固形分として1重量%～10重量%それぞれ含有してなる。

【0021】また本発明は、第2に、担体と、前記担体上に形成された光触媒層とを有する光触媒担持構造体であって、前記光触媒層は、シリコン化合物、金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾル、並びに光触媒粉末及び／又は光触媒ゾルを含有する光触媒層形成用組成物であって、前記光触媒粉末及び／又は光触媒ゾルを、前記組成物全体に対して固形分として10重量%～30重量%含み、前記金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾルの平均粒子径と前記光触媒粉末及び／又は光触媒ゾルの平均粒子径の比が2以上である光触媒層形成用組成物から形成されてなる光触媒担持構造体を提供する。

【0022】前記第2の発明の光触媒担持構造体においては、前記光触媒層は、厚さ50nm～200nmで形成されてなるのが好ましい。

【0023】また本発明の光触媒担持構造体において、前記担体と光触媒層との間に、単層又は2層以上の複層からなる中間層をさらに有するのが好ましい。

【0024】前記中間層は、厚さが300nm～500nmで形成されてなるのが好ましく、前記中間層は、シリコンを酸化物（二酸化ケイ素）に換算して2重量%～60重量%含有するシリコン変成樹脂、コロイダルシリカを酸化物に換算して5重量%～40重量%含有する樹脂、又はポリシリコキサンを酸化物に換算して3重量%～60重量%含有する樹脂から形成されてなるのがより好ましい。

【0025】本発明の光触媒層形成用組成物は、所定の粒子径比又は所定の粒子径を有する光触媒粉末及び／又は光触媒ゾル、金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾル及びシリコン化合物を含有しているので、透明性に優れ、かつ表面に干渉色のない光触媒層を担体上に形成することができる。

【0026】本発明の光触媒担持構造体は、上記光触媒層形成用組成物により形成された光触媒層を有している。かかる光触媒層は透明性に優れ、かつ表面に干渉色が生じることがないものである。

【0027】また本発明の光触媒担持構造体が中間層を有している場合には、該中間層は担体と光触媒層とを強固に接着させ、光触媒による光分解から担体を保護する役割を果たしている。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明に係る光触媒層形成用組成物は、(A)光触媒粉末及び／又は光触媒ゾル、(B)金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾル、並びに

(C)シリコン化合物を含有する。

【0029】(A)光触媒

(A)成分である光触媒は、粉末状、ゾル状、溶液状等、光触媒層の乾燥温度で乾燥した時に担体上又はその他の層を介して固着して光触媒活性を示すものであればいずれも使用することができる。ゾル状の光触媒を使用する場合、粒子径が20nm以下、好ましくは10nm以下のものを使用すると、光触媒層透明性が向上し直線透過率が高くなるため、透明性が要求されるガラス基板やプラスチック成形体に塗布する場合に特に好ましい。また、下地の担体に色や模様が印刷されている場合には、下地の色や柄を損なうことなく透明な光触媒層を形成することができる。

【0030】かかる光触媒としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化タングステン、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化ルテニウム、酸化コバルト、酸化銅、酸化マンガン、酸化ゲルマニウム、酸化鉛、酸化カドミウム、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化ロジウム、酸化レニウムなどの酸化物等が挙げられる。これらの中でも、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化タングステン、酸化鉄、酸化ニオブ、特にアナターゼ型二酸化チタンは、100℃以下の低温で加熱硬化を行った場合でも優れた光触媒活性を示す点から好ましい。

【0031】また、これらに光触媒の光触媒還元作用を利用して、Pt, Rh, Ru, RuO<sub>2</sub>, Nb, Cu, Sn, Ni, Fe, Ag等の金属もしくはこれらの金属酸化物を添加したものをを用いることができる。

【0032】光触媒層中の光触媒の含有量は、多量なほど触媒活性が高くなるが、接着性の点から光触媒層形成用組成物に対して0.1重量%～30重量%であるのが好ましい。0.1重量%未満では光触媒活性が十分ではなく、30重量%を超える場合には、光触媒活性が飽和する一方で基材との密着性が悪くなる。

【0033】(B)金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾル

(B)成分である(金属酸化物及び／又は金属水酸化物)のゾルは、光触媒粉末を担体(又はその他の層)上に強固に接着させる効果を有する。

【0034】前記金属酸化物及び金属水酸化物の金属成分としては、珪素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、マグネシウム、ニオブ、タンタル、タングステン、スズ等を好ましく例示することができる。また、金属成分として、珪素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、ニオブの中から選ばれた2種以上の金属を含有する酸化物ゲルもしくは水酸化物ゲルを使用することもできる。

【0035】前記金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物のゾルの平均粒子径は、前記光触媒粉末及び／又は光



11/11/17

**THIS PAGE BLANK (U.S. 1)**

触媒ゾルの平均粒子径と、金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物のゾルの平均粒子径の比が2以上、好ましくは2～5の範囲であるのが好ましい。この値が2未満の場合には、光触媒層の表面における干渉色を効果的に防止できない。一方、5を越える場合には光触媒層の膜強度が低下するおそれがある。

【0036】この場合、前記金属酸化物ゾル及び／又は金属水酸化物ゾルの平均粒子径は4～50nmであるのがより好ましい。

【0037】金属酸化物ゾル又は金属水酸化物ゾルの含有量は、光触媒層形成用組成物全体に対して1重量%～10重量%が好ましい。含有量が1重量%未満の場合には、膜強度が低下し、一方、10重量%を越えると、基材との密着性が低下する。

【0038】(C) シリコン化合物

(C) 成分であるシリコン化合物は、膜強度および基材との密着性を向上させるとともに、光触媒層形成用組成物の経時変化による粘度増加や粒子沈降が生じるのを抑制する役割を果たす。

【0039】かかるシリコン化合物としては、例えば一般式： $\text{SiR}^1\text{n}_1(\text{OR}^2)_{4-\text{n}_1}$ 〔式中、 $\text{R}^1$ は、(アミノ基、塩素原子又はカルボキシル基で置換されていてもよい)炭素数1～8のアルキル基を表し、 $\text{R}^2$ はアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基を表し、 $\text{n}_1$ は0、1又は2を表す。〕で表されるアルコキシシラン類、又はそれらの部分加水分解生成物の1種又は2種以上の混合物を用いることができる。

【0040】前記 $\text{R}^1$ としては、メチル基、エチル基、ビニル基、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル基、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピル基、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピル基、 $\gamma$ -クロロプロピル基、 $\gamma$ -メルカプトプロピル基、 $\gamma$ -アミノプロピル基、1-アクリロキシプロピル基等が挙げられる。

【0041】また $\text{OR}^2$ で表される基としては、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、 $\beta$ -メトキシエトキシ基、2-エチルヘキシロキシ基等を挙げることができる。

【0042】前記一般式： $\text{SiR}^1\text{n}_1(\text{OR}^2)_{4-\text{n}_1}$ で表されるシリコン化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、及びこれらの部分加水分解生成物を好ましく挙げることができる。

【0043】これらのうち、本発明においては入手容易性、取扱性等の理由からテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、またはこれらの部分加水分解生成物の使用が特に好ましい。

【0044】テトラアルコキシシランの部分加水分解生成物は、例えば、これらテトラアルコキシシランの所定

量を水、メタノール、エタノール、酢酸エチル等の水もしくは有機溶媒に溶解し、そのまま加熱あるいは所定量の酸もしくは塩基を添加して部分的に加水分解させることにより調製することができる。

【0045】通常、重合度は3～10が好ましく、また、未反応のテトラアルコキシシランモノマーの残存量は、シリコン化合物全体の5重量%以下であるのが好ましい。

【0046】また、前記部分加水分解生成物としては、その重合度が3～10のテトラメトキシシラン及び／又はテトラエトキシシランの部分加水分解生成物を用いるのが特に好ましい。

【0047】前記シリコン化合物の含有量は、光触媒層形成用組成物中の固形分全体に対して、二酸化ケイ素換算で0.05重量%～2重量%であるのが好ましい。0.05重量%未満では、光触媒層形成用組成物の長期保存安定性が低下し、2重量%を越えると、光触媒の光触媒活性の低下が著しい。

【0048】光触媒層形成用組成物は、少なくとも前記(A)、(B)及び(C)成分を含み、適当な溶媒に溶解ないしは懸濁させて調製することができる。かかる溶媒としては低沸点のものが好ましいが、例えば水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；等及びこれらの2種以上の混合溶媒を用いることができる。

【0049】本発明の光触媒構造体は、基本的には担体上に光触媒層が形成されてなり、担体と光触媒層の間に中間層を更に有するのが好ましい。

【0050】本発明の光触媒構造体に用いられる担体としては、担体上に、直接又は中間層を介して光触媒を担持できるものであれば、その材質、形状等に制限はない。

【0051】かかる担体の形状としては、光触媒が担持可能であれば特に制限はないが、例えばフィルム状、管状、繊維状、網状、板状、曲面等が挙げられる。

【0052】より具体的には、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル等のアクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂等の熱硬化性樹脂、その他、ポリフッ化エチレ



11/11/11

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

ン、珪素樹脂等の合成樹脂のフィルムや板状体、各種ガラス、陶磁器、土器、ほうろう等のセラミックス板、石膏板、石膏スラグ板、珪酸カルシウム板、軽量発泡コンクリート板、中空押出セメント板、バルブセメント板、石綿セメント板、木片セメント板、硝子繊維強化セメント板、鉄板、アルミニウム板、アルミニウム合金板、亜鉛メッキ鋼板、銅板、銅合金板、ステンレス板等の金属板、木材単板、木材合板、パーティクルボード、MDF（中密度繊維板）等の木質板、クラフト紙、コート紙、チタン紙、リスター紙、板紙、石膏ボード紙、上質紙、薄葉紙、パラフィン紙、グラシン紙、アート紙、硫酸紙等の紙類、毛、絹、麻等の天然繊維、レーヨン、アセテート等の再生繊維、ナイロン、アクリル、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の合成繊維、アラミド等の耐熱性繊維の単独あるいは混紡繊維からなる織布、不織布、編布等の繊維、硝子繊維、石綿、チタン酸カリウム繊維、シリカ繊維、炭素繊維、アルミナ繊維等の複合強化繊維、フェノール樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂等の樹脂を、硝子繊維、不織布、布帛、紙、その他各種繊維基材に含浸硬化させて複合化したいわゆるFRP板等が挙げられる。また、その他、上記した各種素材の2種以上を接着剤あるいは熱融着等の公知の手法により積層した複合基材を用いることもできる。

【0053】特に本発明は、透明性が高い担体上に光触媒層を形成してなる光触媒担持構造体が好ましい。かかる透明性が高い担体としてはフィルム状に成形加工したときに550nmの波長の光の直線透過率が50%以上である透明性の高い合成樹脂フィルム又はシートを挙げることができる。

【0054】かかるフィルム又はシートとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ四フッ化エチレン、フッ化エチレン-プロピレン共重合体、フッ化エチレン-エチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のフィルム又はシートが挙げられる。

【0055】中間層は、中間層形成用組成物を担体上に塗工・乾燥することにより形成することができる。かかる中間層形成用組成物は、シリコンを酸化物換算で2重量%～60重量%含有するシリコン変成樹脂、コロイダルシリカを酸化物換算で5重量%～40重量%含有する樹脂、又はポリシロキサンを酸化物換算で3重量%～60重量%含有する樹脂を含有するのが好ましい。

【0056】これらのシリコン変成樹脂中のシリコンの含有量、樹脂中のコロイダルシリカ及びポリシロキサンの含有量が酸化物換算で所定量未満の場合には、中間層

と担体との密着性に乏しくなり、また、中間層が光触媒によって劣化しやすくなり、光触媒層が剥離しやすくなる。一方、所定量を越えると、中間層と担体との密着性が乏しくなる。

【0057】前記シリコン、コロイダルシリカ及び／又はポリシロキサンを導入（又は含有）することができる樹脂としては、これらのものを導入（又は含有）できるものであれば特に制限はないが、例えばアクリルシリコン樹脂、エポキシシリコン樹脂、ポリエステルシリコン樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等の種々の合成樹脂が挙げられる。

【0058】これらの内、アクリルシリコン樹脂、エポキシシリコン樹脂、ポリエステルシリコン樹脂等のシリコン変成樹脂は、成膜性、膜強度及び担体との密着性の点で最も優れている。

【0059】シリコン変成樹脂の製造方法としては、エステル交換反応による方法、シリコンマクロマーや反応性シリコンモノマーを用いたグラフト反応による方法、ヒドロシリル化反応による方法、ブロック共重合を用いた方法等がある。本発明ではどのような方法で作られた物でも用いることができる。かかるシリコン変成樹脂は、光触媒層との接着性を高める点からシリコンを酸化物に換算して2重量%～60重量%含有してなるのが好ましい。

【0060】コロイダルシリカは、珪酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換することにより得られるシリカゾルであっても、シリコンアルコキシドを加水分解して得られるシリカゾルであっても、どのようなものでも使用することができる。

【0061】コロイダルシリカを樹脂に含有させる方法としては、樹脂溶液とコロイダルシリカ溶液（懸濁液）を均一に混合する方法が一般的である。そのほか、コロイダルシリカを分散させた状態で高分子モノマーあるいはオリゴマーを重合（又は硬化）させたものを用いることもできる。コロイダルシリカの粒子径は、光触媒層との接着性を高める点から10nm以上であるのが好ましい。

【0062】またコロイダルシリカと樹脂との分散性を高める目的でシランカップリング剤で処理されたコロイダルシリカを用いることができる。コロイダルシリカの樹脂への添加量は、担体上に光触媒を強固に接着させるためには、酸化物に換算して5～40重量%が好ましい。なお、シランカップリング剤により処理されたコロイダルシリカを用いる場合には、コロイダルシリカの添加量を減らすことができる。

【0063】ポリシロキサンとしては、例えば、一般式： $\text{SiCl}_n\text{R}^3_{n-1}(\text{OR}^4)_1$ （式中、 $\text{R}^3$ は、（アミノ基、カルボキシル基又は塩素原子で置換されていてもよい）炭素数1～8のアルキル基を表し、 $\text{R}^4$ は、アルコキシ基で置換されていてもよい炭

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

素数1～8のアルキル基を表し、 $n_2$ 、 $n_3$ 及び $n_4$ は、0、1又は2を表し、 $n_5$ は2、3又は4を表し、かつ $n_2+n_3+n_4+n_5=4$ である。〕で表されるシリコンアルコキシドの重縮合反応生成物を用いることができる。

【0064】前記 $R^3$ としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル基等の炭素数1～8のアルキル基、又はアミノメチル、アミノエチル、カルボキシメチル、カルボキシエチル、クロロメチル、クロロプロピル基等のアミノ基、カルボキシ基又は塩素原子で置換された炭素数1～8のアルキル基を例示することができる。

【0065】かかるシリコンアルコキシドの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0066】ポリシロキサン樹脂への導入方法としては、(a)シリコンアルコキシドをモノマーの状態では樹脂溶液と混合し、中間層形成時に空気中の水分で加水分解させる方法、(b)予めシリコンアルコキシドの部分加水分解物を樹脂と混合し、更に中間層形成時に空気中の水分で加水分解させる方法等種々あるが、樹脂と均一に混合することができるのであればどのような方法でも良い。

【0067】また、シリコンアルコキシドの加水分解速度を調整するために、混合物中に酸や塩基触媒を少量添加してもよい。ポリシロキサン樹脂への添加量は、担体に光触媒層を強固に接着させるためには酸化物に換算して3重量%～60重量%が好ましい。

【0068】さらに本発明においては、前記コロイダルシリカ及びポリシロキサンの両方を含む樹脂を中間層として用いることが好ましい。この場合、中間層中のコロイダルシリカ及びポリシロキサンの含有量の合計が、酸化物に換算して5重量%～40重量%以内であれば、担体と光触媒層とを強固に接着させ、中間層と光触媒層との合計の波長550nmの全光線透過率が70%以上の透明性を有し、光干渉色が現れるのが防止され、それに加えて耐アルカリ性に優れた中間層を得ることができる。

【0069】中間層形成用組成物は、少なくとも前記シリコンを酸化物換算で2～60重量%含有するシリコン変成樹脂、コロイダルシリカを酸化物換算で5重量%～40重量%含有する樹脂、又はポリシロキサンを酸化物換算で3重量%～60重量%含有する樹脂を含み、適当な溶媒に溶解ないしは懸濁させて調製することができる。

【0070】かかる溶媒としては低沸点のものが好ましいが、例えば水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチ

ルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；等及びこれらの2種以上の混合溶媒を用いることができる。

【0071】また、前記中間層形成用組成物中には、中間層の光触媒作用による劣化を抑制する目的で、光安定剤及び／又は紫外線吸収剤等を混合することにより、耐久性を向上させることができる。使用できる光安定剤としては、ヒンダードアミン系が好ましいが、その他の物でも使用可能である。

【0072】紫外線吸収剤としてはトリアゾール系紫外線吸収剤等が使用できる。これらの添加量は、組成物全体に対して0.005重量%～10重量%、好ましくは0.01重量%～5重量%である。

【0073】中間層を形成する方法としては、特に制限はないが、たとえば、前記中間層形成用組成物の有機溶媒溶液、有機溶媒懸濁液、水分散エマルジョン等を、担体表面に印刷法、シート形成法、スプレー吹きつけ法、ディップコーティング法、スピンコーティング法等でコートし、乾燥させる方法を用いることができる。乾燥温度は溶媒や樹脂の種類によっても異なるが、150℃以下の温度が好ましい。

【0074】なお、グラビア印刷法等の短時間で中間層を乾燥硬化させることが必要な場合には、シリコン系硬化剤などの硬化促進剤を、中間層形成用組成物の固形分に對し、必要な硬化速度に応じて0.1重量%～10重量%添加することも好ましい。

【0075】また前記中間層は2層以上の複層から形成されていてもよく、中間層の厚さ（中間層が2層以上からなる場合には合計の厚さ）は、200nm以上であるのが好ましい。厚さが200nm以上あれば、光触媒層を強固に接着し、耐久性の高い光触媒構造体を得ることができる。

【0076】光触媒層を中間層上に形成するには、前記中間層を形成するのと同様な方法で形成することができる。また、金属酸化物ゾルあるいは金属水酸化物ゾルの前駆体溶液の状態では光触媒を分散し、コート時に加水分解あるいは中和分解してゾル化もしくはゲル化させてもよい。

【0077】ゾルを使用する場合には、安定化のために、酸やアルカリの解膠剤等が添加されていてもよい。光触媒層形成時の乾燥温度としては、担体材質及び中間層中の樹脂材質によっても異なるが、通常30℃～200℃の範囲が好ましい。

【0078】また光触媒層を形成する前に、中間層表面に易接着処理を施すことが好ましい。中間層表面に易接着処理を施すことにより、中間層と光触媒層との層間密着性が著しく高められ、中間層表面に光触媒層を形成し

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

た場合に、乱反射により白濁を生じたり、光触媒層表面が見る角度によって金色や玉虫色に見える、いわゆる干渉色が現れるのを効果的に防止することができる。

【0079】かかる易接着処理としては、例えば、中間層表面をコロナ放電処理やUV-オゾン処理を施す方法が挙げられる。

【0080】光触媒層の厚みは厚い方が活性は高くなるが、通常50nm～200nmが好ましい。200nm以上になると光触媒活性向上の効果が飽和する一方、50nm未満の場合には光透過性に優れるものの光触媒が利用する紫外線をも透過してしまうために、高い活性が望めなくなる。

【0081】特に光触媒層の厚さを50nm～200nmとし、しかも、粒子径が5～10nmの光触媒粒子を用いると、光触媒層と中間層の合計の波長550nmにおける全光線透過率を70%以上とすることができる。

【0082】本発明の光触媒担持構造体を少なくとも一部に有した物品としては、例えば、壁紙、壁面材、窓ガラス、サッシ、窓枠類等の建築物の内外装材、ブラインド、カーテン、カーペット、ショーケース等の各種インテリア製品、眼鏡、ガラスレンズ、フロントガラス、ドアミラー、鏡等の各種ガラス製品、照明器具、照明灯、ブラックライト、テレビ、冷蔵庫、オーディオ機器、コンピュータ、パソコン、プリンタ、ファクシミリ等の電気機器、テント、傘、テーブルクロス等の日用品、筆筒、本棚、机、テーブル等の家具類、自動車、電車、飛行機、船舶等の車両の内外装材、農業用フィルム、防草シート、育苗シート等の農園芸用シート類や食品包装材料等が挙げられる。

【0083】本発明の光触媒構造体を設けたプラスチックフィルムは、その防汚、抗菌、脱臭機能を活かして、光触媒を担持していない担体の裏面に、アクリル系あるいはシリコン系粘着剤を塗布したフィルムとすることで、自動車や各種輸送機器の窓ガラス、冷凍・冷蔵ショーケースや温室等の内面に貼り付けることができる。

【0084】そして、内部空間の微量有機物質の分解と、ガラス表面の汚染防止と破損時の飛散防止に有効な透視性の高いフィルムとすることが可能となる。

【0085】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。本発明は、以下の実施例に制限されることなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲で、担体の材質や形状、中間層形成用組成物、光触媒層形成用組成物の組成物の内容、配合割合、各層の厚さ等を適宜変更することができる。

【0086】実施例1

酸化物換算でシリコン含有量2%のアクリルシリコン樹脂（ガラス転移温度20℃）、重合度が3～6のテトラメトキシシランの部分加水分解生成物であって、テトラメトキシシランモノマーの含有量が5重量%以下のオリ

ゴマー、及びコロイダルシリカ（日産化学（株）製、商品名：IPA-ST）を固形分重量比60：35：5に混合し、エタノール-ブタノール-酢酸エチル混合溶媒で固形分濃度が15重量%になるように希釈し、更に水をテトラメトキシシランオリゴマーの酸化物換算モル比の2当量混合し中間層形成用組成物塗布液とした。

【0087】一方、光触媒ゾル（石原産業（株）製、商品名：STS-01、固形分濃度30重量%、平均粒子径7nm）、重合度が3～6のテトラメトキシシランの部分加水分解生成物であるオリゴマー及びコロイダルシリカ（粒子径20nm）を固形分重量比15：20：40に混合し、エタノール及び水を用いて固形分3重量%になるように希釈して光触媒層形成用組成物の塗布液とした。

【0088】次いで、大きさ70mm×70mmの耐候性PETフィルム表面にメイヤー工法により、先に調製した中間層塗布液を塗布し、40℃で24時間乾燥してPETフィルム上に膜厚2μmの中間層を形成した。その後、先に調製した光触媒層形成用組成物の塗布液を同様な方法で中間層表面に塗布し、60℃で24時間乾燥を行うことにより、透明な光触媒担持フィルムを作製した。

【0089】得られたフィルムをサンシャインカーボンアークウェザーメーター（スガ試験機（株）製、WEL-SUN-HCH型）を使用して、促進耐候性試験を行ったところ、500時間でも光触媒層にひび割れは見られず、干渉色も認められなかった。また、500時間促進試験後のフィルム表面の接触角は1.46度であり、良好な親水性を維持していた。

【0090】実施例2

光触媒ゾル（石原産業（株）製、商品名：STS-01、固形分濃度30重量%、平均粒子径7nm）、テトラメトキシシランの部分加水分解生成物であり、重合度が3～6であるオリゴマー及びコロイダルシリカ（平均粒子径20nm）を固形分重量比10：20：45に混合し、エタノール及び水を用いて固形分5重量%になるように希釈して光触媒層形成用組成物を調整した。

【0091】70mm×70mmの大きさの耐候性PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム（東レ（株）製）にメイヤー工法により実施例1と同じ組成の中間層形成用組成物を塗工し、40℃で24時間乾燥して膜厚2μmの中間層を形成した。

【0092】その後、該中間層上に、先に得られた光触媒層形成用組成物を中間層を形成したのと同様な方法で塗工し、60℃で24時間乾燥を行うことにより光触媒層を形成した。

【0093】得られたフィルムをフィルム表面の紫外線強度が3mW/cm<sup>2</sup>になるように試料とブラックライトとの間の距離を調節して照射した。その後メチレンブルー・4水和物の0.1重量%水溶液に浸漬した後、該

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

フィルム表面を乾燥し、さらに紫外線強度が $1\text{ mW}/\text{cm}^2$ になるように試料とブラックライトとの距離を調節して照射した。紫外線照射後、色差測定を行い、メチレンブルーの分解率を測定したところ、82%であった。

【0094】また、得られたフィルムをサンシャインカーボンアークウェザーメーター（スガ試験機（株）製、WEL-SUN-HCH型）を使用して、促進耐候性試験を行ったところ、500時間でも光触媒層にひび割れは見られず、干渉色も認められなかった。

#### 【0095】比較例1

実施例1において、光触媒層形成用塗布液に用いた粒子径20nmのコロイダルシリカに代えて粒子径7nmのコロイダルシリカを用いる以外は、実施例と同様の中間層形成用組成物の塗布液に水を添加しない以外は実施例1と同様の光触媒層形成用組成物を用いて、実施例1と同様の光触媒担持フィルムを作製した。このものを用いて、500時間促進耐候性試験の結果、干渉色が見られた。

#### 【0096】比較例2

実施例2において、光触媒層形成用塗布液に用いた粒子

径20nmのコロイダルシリカに代えて粒子径7nmのコロイダルシリカを用いる以外は、実施例2と同様の光触媒担持フィルムを作製した。このものを用いて、実施例2と同様にしてメチレンブルーの分解率を測定したところ14%であった。

#### 【0097】

【発明の効果】本発明の光触媒層形成用組成物は、所定の粒子径比又は所定の粒子径を有する光触媒粉末及び／又は光触媒ゾル、金属酸化物及び／又は金属水酸化物のゾル及びシリコン化合物を含有しているので、透明性に優れ、かつ表面に干渉色がない光触媒層を担体上に形成することができる。

【0098】本発明の光触媒担持構造体は、上記光触媒層形成用組成物により形成された光触媒層を有している。かかる光触媒層は透明性に優れ、かつ表面に干渉色などがないものである。

【0099】また本発明の光触媒担持構造体が中間層を有している場合には、該中間層は担体と光触媒層とを強固に接着させ、光触媒による光分解から担体を保護する役割を果たしている。

フロントページの続き

(72)発明者 船本 昭彦

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達  
株式会社機能製品研究所

Fターム(参考) 4G069 AA01 AA03 AA08 AA09 AA12

AA14 BA01A BA04A BA04B  
BA05A BA06A BA21A BA21B  
BA22A BA22B BA37 BA48A  
BB04A BB04B BB05A BB05B  
BC10A BC16A BC22A BC55A  
BC56A BC60A BD05A BE32A  
BE32B CA05 CA17 DA05  
EA07 EB15X EB15Y EB19  
EC22Y ED10 EE06 FB23  
FC02

4J038 DL021 DL031 DL032 HA216  
HA446 JC32 KA20 NA05

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**